

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-299035

(43)Date of publication of application : 25.10.1994

(51)Int.Cl.

C08L 33/12  
// (C08L 33/12  
C08L 83:04 )

(21)Application number : 05-092943

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 20.04.1993

(72)Inventor : MAEKAWA TOMOHIRO

## (54) LIGHT-SCATTERING METHACRYLIC RESIN COMPOSITION

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a methacrylic resin compsn. which has good light-scattering properties and an excellent impact resistance.

CONSTITUTION: The compsn. is produced by compounding 100 pts.wt. methyl methacrylate polymer with 0.01-10 pts.wt. silicone resin which has a backbone comprising difunctional and trifunctional siloxane units and is particles having org. functional groups on the surface and a wt. average particle diameter of 0.5-10 $\mu$ m.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3306987

[Date of registration] 17.05.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3306987号

(P 3 3 0 6 9 8 7)

(45) 発行日 平成14年 7 月 24 日 (2002. 7. 24)

(24) 登録日 平成14年 5 月 17 日 (2002. 5. 17)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

識別記号

F I

C08L 33/12

C08L 33/12

// (C08L 33/12

(C08L 33/12

83:04 )

83:04 )

請求項の数 1 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-92943

(22) 出願日 平成 5 年 4 月 20 日 (1993. 4. 20)

(65) 公開番号 特開平6-299035

(43) 公開日 平成 6 年 10 月 25 日 (1994. 10. 25)

審査請求日 平成12年 2 月 18 日 (2000. 2. 18)

(73) 特許権者 000002093  
住友化学工業株式会社  
大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 33 号

(72) 発明者 前川 智博  
愛媛県新居浜市惣開町 5 番 1 号 住友化学工業株式会社内

(74) 代理人 100093285  
弁理士 久保山 隆 (外 1 名)

審査官 關 政立

(56) 参考文献 特開 平 1-172801 (J P, A)  
特開 平 2-255837 (J P, A)

(58) 調査した分野 (Int. Cl. <sup>7</sup>, D B 名)  
C08L 33/12

(54) 【発明の名称】 光拡散性メタクリル系樹脂組成物

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】メタクリル酸メチル系重合体 100 重量部に対し、二官能シロキサン単位及び三官能シロキサン単位からなる骨格を有し、表面にアルケニル基、アルキニル基、エーテル基、アシル基、カルボキシ基、エステル基、シアノ基、シアナト基又はグリシジル基を有し、重量平均粒径が 0.5 ~ 1.0  $\mu$ m であるシリコン樹脂 0.1 ~ 1.0 重量部を含有してなる光拡散性メタクリル系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、照明カバー、ディスプレイの拡散板、看板などに用いられる。入射した光を拡散透過させることを目的とした光拡散性メタクリル系樹脂に関するものである。

2

【0002】

【従来の技術】従来より照明カバー、透過型ディスプレイ用の光拡散板、看板などの部材として、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル系樹脂のごとく透明性樹脂に有機物や無機物の光拡散剤を分散させた光拡散板が広く用いられている。このような光拡散剤としては、架橋構造のアクリル系樹脂やスチレン系樹脂の粒子、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、二酸化ケイ素、酸化チタン、フッ化カルシウムなどの無機系の微粒子がある。

10

【0003】しかし、これらの光拡散性樹脂組成物やその板は、光を拡散させることを主眼としていたが、最近では照明カバーと各種ディスプレイ用の光拡散板としては、光を有効に利用することが望まれている。つまり、所定の方向に光を十分に拡散させ、しかも光源が透けな

いことが要望されて来た。この要望に対して、シリコン樹脂微粒子を混存させた光拡散性樹脂組成物や板についての提案がある。

【0004】特開平1-172801号公報は、モノマーに親和性を有する有機基としてメチル基を直結したポリシロキサン結合からなる平均粒径0.3~10 $\mu$ mのシリコン樹脂粒子を透明性樹脂に対して1~50wt%混合分散させた光透過性光拡散板が開示されている。特開平3-207743号公報には、メタクリル樹脂100重量部に、ポリメチルシルセソキシサンと称される三官能シロキサンからなり、0.5~20 $\mu$ mの粒径のシリコン樹脂粒子を0.1~10重量部分散させた光透過性及び光拡散性に優れたメタクリル樹脂成形体が示されている。特開平3-294348号公報には、メタクリル酸メチル系樹脂100重量部に、粒径分布が1 $\mu$ m~30 $\mu$ m、重量平均粒径が3 $\mu$ m~6 $\mu$ mであり、かつ2 $\mu$ m以下の含量が35重量%以下のポリメチルシルセソキシサン系樹脂を0.5~5重量部分散させた光拡散性メタクリル樹脂組成物が示されている。さらに特開平5-39401号公報には、フェニル基を導入したシリコン樹脂を0.1~20重量%含有する光拡散性メタクリル樹脂組成物が開示されている。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】特開平1-172801号公報に記載のシリコン樹脂は、3官能シロキサン単独系のものであり、その粒子表層にメチル基を導入しているものの、マトリックス樹脂との親和性は、必ずしも充分でない。特開平3-207743号公報に記載のシリコン樹脂粒子は、強固なる3次元構造を有していることから、無機粒子と性質が似ていて、透明性樹脂との親和性が低くなる。そのため樹脂組成物として衝撃強度が低くなる。又、透明性樹脂と該粒子を熔融混練して成形する、いわゆる押出成形や射出成形において、親和性の低いことから、不安定な成形状態、不均質な成形物となり易い。特開平3-294348号公報、特開平5-39401号公報に記載のシリコン樹脂も透明性樹脂との親和性が良いものではない。

【0006】そこで本発明は、光拡散剤の混存に伴う樹脂組成物の耐衝撃性の低下がなく、しかも成形安定性の良好な光拡散性のメタクリル系樹脂組成物を提供するものである。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、メタクリル酸メチル系重合体100重量部に対し、二官能シロキサン単位及び三官能シロキサン単位からなる骨格を有し、表面にアルケニル基、アルキニル基、エーテル基、アシル基、カルボキシ基、エステル基、シアノ基、シアナト基又はグリシジル基を有し、重量平均粒径が0.5~10 $\mu$ mであるシリコン樹脂0.1~10重量部を含有してなる光拡散性メタクリル系樹脂組成物を提供するもので

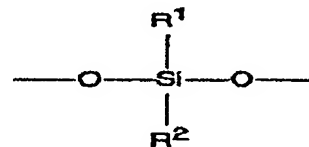
ある。

【0008】本発明で用いられるメタクリル酸メチル系重合体とは、メタクリル酸メチル単独重合体あるいはメタクリル酸メチルを50重量%以上含み、メタクリル酸メチルと共重合性単量体、例えばメタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、などのメタクリル酸エステル類、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、などのアクリル酸エステル類、メタクリル酸、アクリル酸などの不飽和酸類、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、無水マレイン酸、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミドなどとの共重合体であるが、これらに限定されるものではない。また、ポリブタジエン又はブタジエン/アクリル酸ブチル共重合体、ポリアクリル酸ブチル共重合体などのエラストマー成分や無水グルタル酸単位、グルタルイミド単位をさらに含んでも良い。

【0009】本発明のシリコン樹脂は、【化1】で示される二官能シロキサン単位及び【化2】で示される三官能シロキサン単位の骨格からなり、有機官能基が粒子の表面に存在しているものである。

#### 【0010】

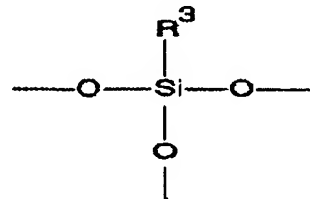
##### 【化1】



式中R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は、それぞれ有機基である。

#### 【0011】

##### 【化2】



式中R<sup>3</sup>は、有機基である。

【0012】本発明のシリコン樹脂を構成する骨格の内、該二官能シロキサン単位の比率は、30~95重量%好ましくは40~70重量%である。該二官能シロキサン単位の比率が大きい程、該シリコン樹脂のガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が低くなり、屈折率は低くなる。

【0013】該三官能シロキサン単位は、該シリコン樹

脂を構成するシロキサン単位の5～70重量%、好ましくは30～60重量%である。該三官能シロキサン単位は、該シリコン樹脂を架橋構造にするものである。又、該シリコン樹脂の屈折率を高める。

【0014】〔化1〕〔化2〕中の $R^1$ 、 $R^2$ 、及び $R^3$ は、有機基であるが、なかでも炭素数1～20の炭化水素基が一般的である。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ヘキシル基、ドデシル基；フェニル基、ベンジル基、トリル基、ナフチル基；及び後述の有機官能基が該当する。芳香族系の炭化水素基の方が耐熱性が高いし、又シリコン樹脂の屈折率が高くなる。

【0015】本発明のシリコン樹脂は、公知の方法ですることができる。まずその骨格は、例えば、「有機ケイ素ポリマーの合成と応用」（1989年11月30日株式会社シーエムシー発行）に記載のごとく、二官能性と三官能性のクロロシラン又はアルコキシシランの共加水分解、共縮合による方法がある。この際用いるクロロシラン又はアルコキシシランのSiに直接結合している有機基を選択することにより、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ を決めることができる。

【0016】該二官能シロキサン単位と該三官能シロキサン単位の量比は、所望の該シリコン樹脂のTg、屈折率で選択すればよい。なお、該シリコン樹脂のTgは、-50℃～-200℃が適している。屈折率は、メタクリル酸メチル系重合体との差が、0.03～0.1あるものつまり1.39～1.46が適している。

【0017】本発明のシリコン樹脂の表面に存在している、有機官能基とは、該シリコン樹脂とメタクリル酸メチル系重合体との親和性を発現させるものであり、具体的には、ビニル基、アリル基のようなアルケニル基；エチニル基、プロパルギル基のようなアルキニル基；メトキシ基、エトキシ基、フェノキシ基のようなエーテル基；ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基、アクリロイル基、メタアクリロイル基のようなアシル基；カルボキシ基；アセトキシ基、メタクリロイルオキシ基、アクリロイルオキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基のようなエステル基；シアノ基、シアナト基、グリシジル基などが挙げられる。中でも、アルケニル基、アルキニル基、エーテル基、アシル基、エステル基、グリシジル基が官能性と共に該樹脂組成物の着色も少なくて好ましい。

【0018】有機官能基の含有量はシリコン樹脂全体の0.05～10重量%である。中でも0.5～10重量%が好ましい。

【0019】該シリコン樹脂表面に有機官能基を存在させるには、周知の方法がある。例えば、前述の該シリコン樹脂骨格を構成させる際、原料のクロロシラン、アルコキシシランの $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ が該有機官能基を有するものを選択する。あるいは、「有機ケイ素ポリマーの

合成と応用」に記載の方法を利用して、該シリコン樹脂の骨格を形成させた後、まず表面に有る炭化水素基を塩素化し、これに有機官能基を有するグリニャ試薬と反応させる方法などがある。

【0020】シリコン樹脂の粒径は、重量平均粒径で0.5～10 $\mu$ mである。中でも1～5 $\mu$ mが好ましい。粒径が0.5 $\mu$ m以下であると、粒径が光の波長より小さくなるため、光が拡散しにくくなる。10 $\mu$ mを超えると透過光が減少し、光拡散性能が低下する上、該樹脂組成物の耐衝撃強度も低下する。又、粒径分布は狭い程好ましい。

【0021】いずれにしても該シリコン樹脂は、市販品として入手可能である。ビニル基を有するものは東レダウコーニングシリコン社DY33-708、メタクロイルオキシ基を有するものとして同社DY33-719、グリシジル基を有するものとして、同社E-601、信越化学工業（株）X-52-805K、などがある。これらの内、粒径や有機官能基の他、所望のTg、屈折率等から選択する。

【0022】シリコン樹脂の量は、メタクリル酸メチル系重合体100重量部当たり0.1～10重量部である。中でも1～7重量部が好ましい。添加量が0.1重量部より少ないと、十分な光拡散効果が得られない。又、10重量部より多くなると、得られる該樹脂組成物の耐衝撃性が低下し、しかも光線透過率も低下する。

【0023】該メタクリル酸メチル系重合体と、該シリコン樹脂とから本発明の光拡散性メタクリル樹脂組成物とするには、ヘンシェルミキサー等で両者を混合し、押出機や射出成形機で溶融混練する周知の方法がある。

又、該シリコン樹脂を、該メタクリル酸メチル重量体を構成する単量体及びその部分重合体を含むシロップに混ぜて、キャスト重合、懸濁重合させる方法がある。溶融混練する方法では、両者の親和性が良好なことから円滑に行え均質なものがえられる。又単量体やシロップと混ぜて重合する方法の方が該シリコン樹脂表面の有機官能基の一部が重合体の一部と結合して、耐衝撃性のより良好なものが得られる。

【0024】又、本発明の該樹脂組成物には、他の光拡散剤、例えば酸化チタンや硫酸バリウムや炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、タルク、マイカ、ガラスビーズ、架橋アクリル系ビーズや架橋スチレン系ビーズや通常の三官能シロキサン単位を基本とするシリコン樹脂を少量併用することも可能である。

【0025】

【発明の効果】本発明の、光拡散性メタクリル系樹脂組成物は、単に光の透過性や光拡散性が良好であるのみならず、固体粒子を混入することに伴う樹脂組成物の強度、特に耐衝撃性の低下が少なく、成形加工性も良好なものである。該樹脂組成物は、光拡散性良好な板状、シート状や各種成形品とすることができる。

【0026】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれら実施例によって制限されるものではない。なお、評価方法は以下のとおりである。

・全光線透過率 (T t) ; ASTM D1003-61 に準拠して、ポイック積分球式ヘイズメーター (日本精密光学製SEP-HS-30D) により測定した。

・垂直入射光による透過角 0° の透過光強度 (I<sub>0</sub>)、垂直入射光による透過角 5° の透過光強度 (I<sub>5</sub>) 及び垂直入射光による透過角 70° の透過光強度 (I<sub>70</sub>) を (株) 村上色彩技術研究所製、自動変角光度計GP-1R を用いて測定し、I<sub>0</sub> / I<sub>5</sub> を隠蔽性とし、I<sub>70</sub> を広角側拡散性とした。

・面衝撃強度 ; JIS K5400 に準拠しデュポン式落下衝撃試験機 (安田精機製作所製) を用い、シート成形品から切り出した 50mm×50mm×2mm のシート 1 枚ずつ計 10 枚を 1/8 インチの撃ち型と 1/4 インチの受け台に

セットし、10cm の高さから 300g のおもりを落下させ、割れた枚数で示した。

【0027】実施例 1~2、比較例 1

メタアクリル樹脂ビーズ (スミベックス EX、住友化学工業 (株) 製) 100 重量部と表面にビニル基を約 1.3% 有するシリコン樹脂 (DY33-708 東レ・ダウコーニング・シリコン (株) 製、平均粒径 2 μm、Tg-120℃、屈折率 1.419) を [表 1] に示す量をヘンシェルミキサーで混合した後、押出機 (一軸、スクリーン径 40mm、田辺プラスチック (株) 製) で T ダイ出口の樹脂温度 265℃ で熔融樹脂シートを押し出し、ポリシングロール 3 本を介して 2mm 厚、巾 26cm のシートに加工した。得られたシートの評価結果を表 1 に示す。

【0028】

【表 1】

	光拡散剤	光拡散性			耐衝撃強度
		T t	I <sub>5</sub> / I <sub>0</sub>	I <sub>70</sub>	
実施例 1	2	69	0.99	15	2
2	3	62	0.99	23	2
比較例 1	0	93	0	0	10

【0029】実施例 3~6、比較例 2

メタアクリル樹脂ビーズ 100 重量部と表面にメタクロイルオキシ基を約 4.0% 有するシリコン樹脂 (DY33-719、東レ・ダウコーニング・シリコン (株) 製、平均粒径 2 μm、Tg-118℃、屈折率 1.419) を [表 2] に示す量を用いた以外は、実施例 1 と同様に行って、2mm 厚のシートを得た。得られたシートの評価結果を表 2 に示す。

【0030】実施例 7、8

メタアクリル樹脂ビーズ 100 重量部と表面にグリシジル基を約 2.1% 有するシリコン樹脂 (X-52-805K、信越化学工業 (株) 製、平均粒径 4 μm、屈折率 1.435、Tg-135℃) を表 2 に示す量とをヘンシェルミキサーで混合した後、押出機 (スクリーン径 20mm、一軸 (株) 東洋精機製) でペレット化し、このペレットを射出成形機 ((株) 名機製作所製 M-140SJ) により、成形温度 220℃~260℃、金型温度 55℃ の条件で成形し、厚さ 2mm の平板を得た。得られたシートの評価結

果を表 2 に示す。

【0031】比較例 3

メタアクリル樹脂ビーズ 100 重量部と表面にメチル基が存在しているシリコン樹脂 (KMP-594、信越化学工業 (株) 製、平均粒径 4 μm、屈折率 1.435、Tg-137℃) を表 2 に示す量をヘンシェルミキサーで混合した後、実施例 7 と同じ様に行った。評価結果を表 2 に示す。

【0032】比較例 4~7

メタアクリル樹脂ビーズ 100 重量部と炭酸カルシウム、ポリメチルシルセスキオキサン系シリコン樹脂 (トパール 145、東芝シリコン (株) 製、平均粒径 4.5 μm、屈折率 1.430) を表 2 に示す量とをヘンシェルミキサーで混合した後、実施例 1 と同様に行った。得られたシートの評価結果を表 2 に示す。

【0033】

【表 2】

	光 拡 散 剤		耐衝撃強度
	種 類	量 (部)	
実施例 3	DY33-719	1	4
4	同 上	2	3
5	同 上	3	0
6	同 上	8	2
比較例 2	同 上	20	7
実施例 7	X-52-805K	2	0
8	同 上	5	2
比較例 3	KMP-594	0.5	10
4	炭酸カルシウム	2	10
5	同 上	5	10
6	トスパール145	0.5	10
7	同 上	10	10

## 【0034】実施例9、10

20重量%の固形分を含むメチルメタクリレートの部分重合体（シラップ）100部にアソビスイソブチロニトリル0.1重量%及び表3に示す量のシリコン樹脂、DY33-719を混合し、続いて減圧下にて溶存空気を除去し、これを2mm間隔の2枚の強化ガラスによって形成されたセル中に注いだ。70℃において3時間、120℃において1時間で加熱重合させ、板厚2mmのシートを得た。得られたシートの評価結果を表3に示す。

## 【0035】比較例8

実施例9におけるシリコン樹脂を全く加えないこと以外は同様に行った。結果を表3に示す。

## 【0036】比較例9

実施例9におけるシリコン樹脂に代えて、フェニル基含有のシリコン樹脂（トレフィル E-603 東レダウコーニング・シリコン（株）製、平均粒径5 $\mu$ m、屈折率1.422、T<sub>g</sub>-139℃）を表3に示す量とした以外は、同様に行った。評価結果を表3に示す。

## 【0037】

## 【表3】

	光拡散剤 量 (部)	光拡散性			耐衝撃強度
		T t	I <sub>t</sub> /I <sub>0</sub>	I <sub>70</sub>	
実施例 9	2	66	0.99	20	0
実施例 10	8	53	0.99	30	0
比較例 8	—	93	0	0	10
比較例 9	2	70	0.98	10	10